

SEPARATOR FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY

Publication number: JP3105851
Publication date: 1991-05-02
Inventor: KONO KOICHI; TAKITA KOTARO; TAKASHIMA TATSUYA; OKAMOTO KENKICHI
Applicant: TONEN CORP
Classification:
- **international:** H01M2/16; H01M10/40; H01M2/16; H01M10/36; (IPC1-7): H01M2/16; H01M10/40
- **European:** H01M2/16C3
Application number: JP19890242854 19890919
Priority number(s): JP19890242854 19890919

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3105851

PURPOSE: To make it possible to obtain a separator for a lithium battery which is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut down phenomenon occurs at low temperature by making up the separator for a lithium battery out of a specified fine porous membrane. **CONSTITUTION:** A membrane to be used for a separator for a lithium battery is substantially made of polyethylene. The separator contains more than 1 % polyethylene by weight of ultra high molecular weight the weight average molecular weight of which is equal to or more than 7×10^5 , is composed of polyethylene composition the weight average molecular weight/number average molecular weight of which is 10 to 300, and is also composed of a fine porous membrane which is as thin as 0.1 to 25 μm , is provided with a hole rate of 40 to 95%, is provided with an average through hole diameter of 0.001 to 0.1 μm , and is provided with break strength per 10mm equal to or more than 0.5g. By this constitution, the separator for the lithium battery composed of the fine porous membrane can thereby be obtained wherein the membrane is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut-down phenomenon occurs at low temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

1. JP,03-105851,A(1991)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-105851

(43)Date of publication of application : 02.05.1991

(51)Int.Cl. H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 01-242854 (71)Applicant : TONEN
CORP

(22)Date of filing : 19.09.1989 (72)Inventor : KONO
KOICHI
TAKITA
KOTARO
TAKASHIMA
TATSUYA
OKAMOTO
KENKICHI

(54) SEPARATOR FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to obtain a separator for a lithium battery which is of low electric resistance, is thin but excellent in mechanical strength, and is easy for handling while a shut down phenomenon occurs at low temperature by making up the separator for a lithium battery out of a specified fine porous membrane.

CONSTITUTION: A membrane to be used for a separator for a lithium battery is substantially made of polyethylene. The separator contains more than 1 % polyethylene by weight of ultra high molecular weight the weight average molecular weight of which is equal to or more than 7×10^5 , is composed of polyethylene composition the weight average molecular weight/number average molecular weight of which is 10 to 300, and is also composed of a fine porous membrane which is as thin as 0.1 to 25 μ m, is provided with a hole rate of 40 to

BACK **NEXT**

MENU **SEARCH**
NUMBER LIST

1. JP.03-105851,A(1991)

④ 日本国特許庁(JP) ⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平3-105851

⑦ Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑧ 公開 平成3年(1991)5月2日
H 01 M 2/18 P 8435-5H
10/40 Z 8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑨ 発明の名称 リチウム電池用セパレータ及びリチウム電池

⑩ 特 願 平1-242854

⑪ 出 願 平1(1989)9月19日

⑫ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑬ 発 明 者 滝 田 耕 太 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑭ 発 明 者 高 嶋 達 也 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑮ 発 明 者 岡 本 健 吉 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑯ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑰ 代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム電池用セパレータ及びリチウム電池

2. 特許請求の範囲

(1) 質量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重ポリエチレンを1重量%以上含有し、質量平均分子重/数平均分子量が10~300 のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1mm、10mm幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなることを特徴とするリチウム電池用セパレータ。

(2) 質量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1mm、10mm幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなることを特徴とするリチウム電池用セパレータ。

(3) 質量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重

ポリエチレンを1重量%以上含有し、質量平均分子重/数平均分子量が10~300 のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1mm、10mm幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなるセパレータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とするリチウム電池。

(4) 質量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子重ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25mm、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1mm、10mm幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなるセパレータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とするリチウム電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、リチウム電池用セパレータ及びリチウム電池に関し、特に、電気抵抗が小さくて、薄く、機械的強度に優れるとともに、低い温度でシ

BACK NEXT

MENU

JP,03-105851,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSA

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE

1. JP.03-105851.A(1991)

特開平3-105851(2)

シャットダウン現象を起し、また取り扱ひも容易な微多孔膜からなるリチウム電池用セパレータ、及びそのようなセパレータを組込んだリチウム電池に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リチウム電池は、負極にリチウムを用いた電池の總称であり、正極にそれぞれフッ化黒鉛、二酸化マンガン、塩化チオニル、酸化銅等を用いたフッ化黒鉛リチウム電池、二酸化マンガンリチウム電池、塩化チオニルリチウム電池、酸化銅リチウム電池等が一次電池として一般に使われている。また最近では、負極にウッド合金を用い、正極に活性炭を用いたカーボンリチウム電池が二次電池として使われはじめている。

これらのリチウム電池には、リチウム金属が用いられているためにプロトン性電解質は使えず、γ-ブチロラクトン、ポリプロピレンカーボネート、ジメトキシエタンなどの有機溶媒に、 LiBF_4 、 LiClO_4 などのリチウム塩を溶解した電解液を電解質として使用している。したがって正極と負極

との間に設置するセパレータには、上記したような有機溶媒に不溶なポリプロピレンなどのオレフィン系材料を、微孔膜や不織布に加工して用いている。例えばカメラ用の円筒形リチウム電池には、一般に25μm厚のポリプロピレン多孔膜が用いられている。

ところで、上記したような有機溶媒中にリチウム塩を溶解してなるいわゆる非プロトン性電解液は、一般に内部抵抗が高いので、この欠点をカバーするためにセパレータによる抵抗の増大を抑制する必要がある。そのためには膜の厚肉化を図ること、及び膜におけるイオンの透過性を向上させることが必要であるが、膜の機械的強度を低下させることなくこれを實現するには、微孔の孔径を大きくせずに空孔率を増加させることが望ましい。

しかしながら、従来のポリプロピレン多孔膜は20～60万程度の分子量を有するポリプロピレン樹脂を一般延伸して製造されるために、25μm程度の厚さとするのが薄膜化の限界であった。また膜に形成される微孔は延伸方向に沿ったスリット状

となり、微孔で高孔率の膜とするのは困難であった。さらにポリプロピレン高分子が一軸延伸方向に配向するため、膜が延伸方向に沿って裂け易く、膜の取り扱いが難しいという欠点があった。

以上の点に鑑み、膜厚が小さく、良好な機械的強度を有し、もって電池の内部抵抗を小さくすることができ、かつ信頼性の高いセパレータの開発が望まれており、これまでに数多くの提案がなされてきた。

たとえば特公昭59-37293号は、重量平均分子重量15万以上かつ30万未満のポリオレフィン樹脂からなり、気孔率50～80%、平均孔径0.05～0.5μmのアルカリ電池用セパレータを開示している。しかしながら、このセパレータを構成する多孔膜の厚さは0.05～10mmと比較的厚く、小型のリチウム電池用セパレータには向かない。

ところで、リチウム電池用セパレータには、上記したように、電気抵抗が小さく、薄くても機械的強度に優れ、膜の製造においても取り扱い易い薄膜が望ましいが、これに加えて電池の安全性を

向上させる膜とすることが要求される。たとえばカメラ用の円筒形リチウム電池では、高出力が取りだせるように大きな電極面積のシートを巻巻にした構造が採用されているため、電極が短絡すると大電流が流れ、発熱する。そのままの状態が続くと、電池内部の温度が上昇し、約180℃でリチウムが溶解し発火に至る。そこで短絡時の温度上昇を抑え、発火等の事故を防止する必要があり、リチウムの発火以前にセパレータを溶解してその孔を閉鎖させ、電流をシャットダウンさせる機能をセパレータに持たせる。ポリプロピレンからなるセパレータでは約140℃でこのシャットダウン現象が起こるが、安全性を向上させるためには、さらに高い温度で電流のシャットダウンを起こすセパレータとすることが望ましい。

したがって本発明の目的は、電気抵抗が小さくて強く、機械的強度に優れるとともに、低い温度でシャットダウン現象を起し、また取り扱いも容易な微多孔膜からなるリチウム電池用セパレータ、及びそのようなセパレータを組込んだリチウ

1. JP.03-105851,A(1991)

ム電池を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、超高分子ポリエチレン又はそれを所定量以上含んだ實質的にポリエチレンからなる膜を用いて微多孔膜を製造し、この多孔に有機電解液を充満すれば、電気抵抗が小さく、薄く、機械的強度に優れ、また低い温度でシャットダウン現象を動作するセパレータとすることからでき、またそのようなセパレータを組み込むば信頼性、安全性に優れた小型軽量のリチウム電池とすることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明の第一のリチウム電池用セパレータは、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25 μm 、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1 μm 、10 μm 幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなることを特徴とする。

レータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とする。

本発明を以下詳細に説明する。

本発明のリチウム電池用セパレータに用いる膜は、實質的にポリエチレンからなる。本発明において使用することができるポリエチレンは、例として重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレン、及び割合平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、残部が比較的分子量のポリエチレンからなるポリエチレン組成物である。この両者において用いるポリエチレンは、いずれもエチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の α -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の微結晶ポリエチレンである。

上記の例超高分子量ポリエチレン単独の場合、その重量平均分子量は 7×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 以上である。重量平均分子量が 7×10^5 以上でないと、膜において最大延伸倍率が低下し、高強度で薄い微多孔膜が得られない。一方、

特開平3-105851(3)

また本発明の第二のリチウム電池用セパレータは、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25 μm 、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1 μm 、10 μm 幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなることを特徴とする。

さらに、本発明の第一のリチウム電池は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリエチレン組成物からなり、厚さが0.1~25 μm 、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1 μm 、10 μm 幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなるセパレータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とする。

また、本発明の第二のリチウム電池は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンからなり、厚さが0.1~25 μm 、空孔率が40~95%、平均貫通孔径が0.001~0.1 μm 、10 μm 幅の破断強度が0.5kg以上である微多孔膜からなるセパ

レータと、リチウムからなる負極と、非プロトン性電解液と、正極とからなることを特徴とする。

分子量の上限は特に限定的ではないが、重量平均分子量が 15×10^6 を超えるものは、成形加工性に劣るので好ましくない。

例のポリエチレン組成物を用いる場合には、重量平均分子量が 7×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上の割合で含有する組成物を用いる。重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有しないと、膜において最大延伸倍率が低下し、高強度で薄い微多孔膜が得られない。一方、超高分子量ポリエチレンの量の上限は特に限定的ではないが、重量平均分子量が 15×10^6 を超えるものは、成形加工性に劣るので好ましくない。

ポリエチレンの組成物は、超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有するとともに、重量平均分子量/数平均分子量が10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡まり合い密度が高くなるため、高濃度

1. JP.03-105851,A(1991)

溶液の調製が困難である。また 300 を超えると、延伸時に低分子量成分の脱離が起こり膜全体の強度が低下する。

なお、重量平均分子量／数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいくほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

ポリエチレン組成物の重量平均分子量／数平均分子量を 10～300 と、超高分子量ポリエチレン以外の重量平均分子量／数平均分子量（通常 6 程度）よりも大きく設定するのが好ましい。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをもたせるため、高濃度のポリエチレン溶液の調製が可能となる。

上述したようなポリエチレン組成物は、例えば重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリ

特開平3-105851(4)

エチレンと、重量平均分子量が 1×10^5 未満のポリエチレンとを重量平均分子量／数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができるが、多岐組合による単相混合物であっても良い。

この超高分子量ポリエチレンの含有量は、ポリエチレン組成物全体を 100 重量％として、1 重量％以上である。超高分子量ポリエチレンの含有量が 1 重量％未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高濃度の微多孔隙を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90 重量％を超えると、目的とするポリエチレン溶液の高濃度化の達成が困難となる。

またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が、 1×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリエチレンを用いると、延伸時に脱離が起こりやすく、目的の微多孔隙が

得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^4 以上 7×10^5 未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

このようなポリエチレンとしては、前述の超高分子量ポリエチレンと同様のものが挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

なお、本発明においては、(a) 超高分子量ポリエチレンのみを用いる場合、及び (b) 超高分子量ポリエチレンを用いる場合のいずれにおいても、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

次に、ポリエチレン微多孔隙の製造方法について説明する。

(a) 超高分子量ポリエチレンからなる微多孔隙の場合

超高分子量ポリエチレンを溶媒に加熱溶解することにより、超高分子量ポリエチレン溶液を調製する。この溶液としては、超高分子量ポリエチレ

ンを十分に溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは溶点がいずれに対称する融点融分などを使用することができる。これらのうちではゲル状シート中に含まれた溶媒量が安定なパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

加熱溶解は、超高分子量ポリエチレンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、140～250℃の範囲が好ましい。また、超高分子量ポリエチレン溶液の濃度は、1～15 重量％、好ましくは 2～8 重量％である。濃度が 1 重量％未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スワールやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が 15 重量％を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリエチレンの酸化を防止するために

1. JP.03-105851.A(1991)

融化防止剤を添加するのが好ましい。

次に、この超高分子量ポリエチレン溶液をダイスから押し出して成形する。このとき、超高分子量ポリエチレンの加熱溶液を急冷しながら押し出すか、または加熱ダイスから押し出した後に急冷しゲル状物を得る。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体をダイス又は溶液に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとキャクインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスを用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることがで

特開平3-105851(5)

きる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～10mmである。また押し出し速度は、溶液の濃度、冷媒の温度、冷却部分の長さによるが、通常2～3m/分乃至2～3m/分である。

次に、延伸装置を用いる。このときゲル状成形物中に含まれるポリエチレンが90～99重量%、好ましくは90～95重量%になるように調整される必要がある。

延伸装置処理方法としては、ゲル状シートを易揮発性溶剤中に浸漬して溶媒を抽出して乾燥する方法、圧縮する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられる。これらのうちではゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒量を調整できる易揮発性溶剤による溶媒の抽出が好ましいが、抽出時間を短縮するためには圧縮する方法との組み合わせによる方法が効果的である。ゲル状シート中に含まれる溶媒量が10重量%未満では、ゲル状シートの網状組織が減少して緻密化が進み過ぎ、高倍率の延伸ができず延伸高強度の膜が得られない。一方、溶媒量が90

重量%を超えると、延伸時に多量の溶媒が染み出すなど、取り扱い上問題がある。なお、ゲル状シート中の溶媒量は、ゲル状シートに対する易揮発性抽出溶剤の浸透量、圧縮時の圧力、加熱温度などによって調節することができる。

また、ゲル状シートの易揮発性溶剤による溶媒抽出処理では、ゲル状シート中に置換された易揮発性溶剤の蒸発に伴ない、ゲル状シートが3軸方向への収縮やたわみを生ずる。そのために、これを防止し、均一で高倍率の延伸を可能とする平滑で二軸（縦、横）方向に収縮の小さい厚膜を得るため、ゲル状シートを厚さ方向に選択的に収縮させることが好ましい。その収縮率は、厚さ方向に50%以上、好ましくは70%以上で、また2軸方向には20%以下であることが好ましい。ゲル状シートの厚さ方向への選択的な収縮法として、例えばゲル化シートを平滑な支持体で固定したり、2軸方向から圧迫あるいは多孔質板で挟むなどの状態で易揮発性溶剤を蒸発させる方法があげられる。

なお、これら溶媒の抽出に用いる易揮発性溶剤

としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤は超高分子量ポリエチレンの溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。

次に、このゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧縮法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

延伸温度は、超高分子量ポリエチレンの融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。すなわち、90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸速

BACK NEXT

MENU

JP.03-105851.A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSE

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE

1. JP.03-105851,A(1991)

度が融点+10°を超える場合は、樹脂の溶解のため延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破断し易く、高倍率の延伸ができない。

また、延伸倍率は膜の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3~20倍、厚さで10倍以上、好ましくは30~400倍である。延伸率が10倍未満では延伸が不十分で高強度、高強度の微多孔膜が得られない。一方、延伸率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、上記溶解性溶剤を用いることができる。これらの溶剤は超高分子量ポリエチレンの溶解に用いた溶媒に依りて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシェフーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

膜が固態となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

次にこのポリオレフィン超成物の加熱溶解をダイスから押し出してゲル状を成形する。この成形は、前述した超高分子量ポリオレフィンからなる微多孔膜の製造におけるゲル状成形物の成形条件と同様の条件で行うことができる。

この方法においては、あらかじめ10~50重量%と、高濃度のポリエチレン溶液を用いるため、ゲル状成形物の乾燥処理工程が省略でき、続いてゲル状成形物を延伸する。延伸の方法、条件は前述の超高分子量ポリエチレンのみからなる微多孔膜の製造における延伸の方法、条件と同様に行うことができる。

最後に、得られた延伸成形物をやはり同の場合と同様にして洗浄し、求める微多孔膜を得る。

このように、ポリエチレン超成物を用いた場合には、ゲル状成形物の乾燥処理工程が省略され、経済的にも好ましい。

特開平3-105851(公)

上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄剤物を乾燥するが、洗浄剤物の乾燥方法は加熱乾燥、真空乾燥などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散度~融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

例ポリエチレン超成物からなる微多孔膜の場合重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと比較的低分子量のポリエチレンとの超成物を溶媒に加熱溶解する。用いる溶媒としては、上記の超高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜の製造に用いられるものと同様のものを使用できる。ポリエチレン超成物の場合には、比較的高濃度の溶液を容易に調製することができるので、溶液の濃度を10~50重量%、好ましくは10~40重量%に調製する。濃度が10重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スクェルやホックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の

以上に述べた方法により、厚さが0.1~25 μ m、空隙率が40~95%、平均孔径が0.001~0.1 μ m、10 μ m程度の機械強度が0.5kg以上の微多孔膜を得ることができる。

ポリエチレン微多孔膜の厚さは、0.1~25 μ m、好ましくは0.5~20 μ mである。厚さが0.1 μ m未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方25 μ mを超える場合は、非プロトン電解液中での実効抵抗が増加して好ましくない。また膜厚は、重量効率(Wt/kg)あるいは面積効率(Wt/m²)で表わされる電池のエネルギー密度を高める上で重要なファクターの一つであり、上記の膜厚の範囲とすることで、電池の大容量化において有利となる。

微多孔膜の空隙率は40~95%、好ましくは40~90%である。空隙率が40%未満では有機電解液の空隙内への充満量が少なくなり、高容量化が制約され実用性の面から好ましくない。一方95%を超えると膜の機械的強度が小さくなり、実用に供することが難しい。

1. JP.03-105851,A(1991)

特開平3-105851(7)

平均貫通孔径は0.001~0.1 μm 、好ましくは0.005~0.05 μm の範囲内にある。平均貫通孔径が0.001 μm 未満であると、有機電解液の空孔内への充満が物理的に困難となるとともに、イオンの通過に支障をきたす。一方0.1 μm を超える場合は、活物質や反応生成物の拡散を防止することが困難となる。また最大孔径は平均貫通孔径に対して200%以下、好ましくは130%以下の大きさである。このことは特に2次電池において、負極でのリチウムイオンの吸蔵と放出に伴う遊離のリチウムの数量増減を防止し、充放電サイクル効率を高める上で重要である。

さらに、その吸蔵強度は、膜のいずれの方向についても10 μm 幅で0.5 kg以上を有していることが必要である。また、方向による最大荷重と最小荷重との比が5を超えないこととすることにより、高強度で折り畳みセパレータとすることができ、

本発明のリチウム電池は、上述したポリエチレン微多孔膜からなるセパレータと、非プロトン性電解液と、リチウムからなる負極と、正極とによ

り構成される。

まず、非プロトン性電解液をセパレータの空孔に充填するが、充填は滴下、煮沸、塗布またはスプレー法により容易に行なうことができる。これは微多孔膜が0.001~0.1 μm の平均貫通孔径を有しているため、微多孔膜に対して接触角が90°以下となる非プロトン性電解液が、毛管凝縮作用により孔中に容易にとり込まれるためである。

非プロトン性電解液としては、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、3-メチル-1,3-オキサゾリジノン-2-オン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどの単独、あるいは多成分系の有機溶媒に、LiBF₄、LiClO₄などのリチウム塩を溶解したものを使用することができる。特に、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、LiBF₄、の組み合わせ、ジメチルスルホキシド、1,2-ジメトキシエタン、LiBF₄の組み合わせ、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、LiClO₄の組み合わせは、室温での電気伝導度が 10^{-2} ~ 10^{-3} S/cm

程度であることが知られており、好適である。

非プロトン性電解液を充満したポリエチレン微多孔膜からなるセパレータの実効抵抗値は、5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは2.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。5 $\Omega \cdot \text{cm}$ を超える実効抵抗値を有すると、電池の高容量化が難しくなる。

このようにして得られたセパレータを用いれば、信頼性及び安全性に優れたリチウム電池とすることができる。

本発明のリチウム電池は、上述した非プロトン性電解液を電解質として用いた、いわゆる非水性電解質型の電池であり、その構造は、基本的に通常の同種のリチウム電池と同様となる。正負両極間にはこれまで詳述した本発明のセパレータを設置している。

一次電池とする場合には負極にリチウムを用い、正極としてはクロム酸類、フッ化炭素、二酸化マンガン等を用いることができる。また二次電池とする場合には、負極としてリチウム、又はアルミニウムや可溶性金(Pb, Cd, Inを含む合金)や炭素

にリチウムを吸蔵させた物を用い、正極としては層状構造としたTiS₂、MoS₂やNbSe₂などの金属カルコゲン化合物や、トンネル状型孔をもつCoO₂、Cr₂O₃やV₂O₅($\cdot P_2O_5$)、NbO₂($\cdot LiO_2$)などの金属酸化物、ポリアセチレンやポリアセリンなどの共役系高分子化合物などを用いることができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつぎの通りである。

- (1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォーターズ製GPC装置を用い、カラムに架橋ポリアクリルアミド、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。
- (2) 厚さ：マイクロメーターにより測定。
- (3) 透気率：水銀ガロシメータにより測定。
- (4) 平均貫通孔径：微多孔膜を平膜セロールに組み込み、蒸留水/エタノール混合液(50/50容重比)で親水化処理を行い、蒸留水で十

1. JP.03-105851,A(1991)

分に洗浄した後、330 mmHgの減圧下で0.05重量%のプルラン（昭和電工製）の水溶液を滴下させたときに、濾液中に含まれるプルランの濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、次式により計算した阻止率が50%になるプルランの分子量の値から、換算するようなFloryの理論を利用して、孔径を換算した。

プルランの阻止率 $\alpha = (1 - (\text{濾液中のプルラン濃度} / \text{原液中のプルラン濃度})) \times 100$

溶媒状態にある鎖状高分子は球状の余り状態で、その直径 d は、分子鎖の両末端の2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対して、近似的に

$$(d/2)^2 = \langle r^2 \rangle \dots (1)$$

の関係にあると考えて良い。

高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.8 \times 10^{-3} \langle r^2 \rangle^{1/2} \dots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘

特開平3-105851 (B)

度 $[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量 M とから鎖状高分子の直径 d を算出することができる。この d をポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(5) 最大孔径：上記(4)による測定において、阻止率が20%となるプルランの分子量の値から同様に孔径を換算し、最大孔径とした。

(6) 引張破壊強度：幅10mmの環状試験片の破断強度をASTM D2232に準拠して測定した。

(7) 実効抵抗：プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶媒に、LiCl 20.0を1 mol/l になるように溶解した電解液を調製し、この電解液と、ステンレス電極を用い、正負両電極間にセパレータを設置してアルゴン雰囲気中、25℃において測定した塩素インピーダンスプロットから求めた。

(8) 電流シャットダウン温度：上記(7)において調製した電解液とセパレータを、リチウム（負極）と二酸化マンガン（正極）の間にセットして電池を構成し、遊離した時の電池温度を

熱電対で測定した。

実施例1

重量平均分子量 (M_w) が 2.5×10^5 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 2.4×10^3 のポリエチレン13重量部とを混合した原料樹脂と、流動パラフィン (64 cst/40℃) 85重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液 100重量部に、2,5-ジ-1-ブチル-p-クレゾール (「BHT」、住友化学工業製) 0.125重量部と、テトラキス (メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート) メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として加えた。この混合液を脱気脱付のオートクレーブに充填し、200℃で90分間加熱して均一な溶液を得た。

この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

得られたシートを二軸延伸機にセットして、温

度 115℃、延伸速度 0.5m/分で 7×7 倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥してポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表1表に示す。

また得られたポリエチレン微多孔膜に、プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶媒に LiCl 20.0を1 mol/l になるように溶解した電解液を滴下して、そのリチウム電池用セパレータとしての特性を測定した。結果を表1表に合わせて示す。

実施例2

重量平均分子量 (M_w) 2.5×10^5 のポリエチレン4.0重量部と流動パラフィン (71 cst/40℃) 98.0重量部との混合液 100重量部に、2,5-ジ-1-ブチル-p-クレゾール (「BHT」、住友化学工業製) 0.125重量部と、テトラキス (メチレン-3-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート) メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部との酸化

1. JP.03-105851.A(1991)

防止剤を加えた。この混合液を攪拌機付のオート
クレープに充填し、200℃で90分間攪拌して均一
な溶液を得た。

この溶液を直径45mmの押出機により、ダイリッ
プ先端部を水冷したロングリップTダイ（ダイリ
ップ開度5mm）に供給し、厚さ5mmのゲル状シー
トを押出した。Tダイから押出された直後のシー
トの温度は60℃であり、シートは十分にゲル化し
ていた。

このゲル状シートを4.5倍垂直方向にメチレン 259
℃中に60分間浸漬した後、クランプで把持した状
態で熱風を吹き付けて溶化メチレンを揮発乾燥し、
流動パラフィン含有量が84.8重量%の原皮を作成
した。

得られた原皮シートを二軸延伸機にセットして、
温度125℃、延伸速度30cm/分で7×7倍に同時
二軸延伸を行った。得られた延伸膜を溶化メチレ
ンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去
した後、乾燥して超高分子重ポリエチレン多孔
膜を得た。その特性を表1に示す。

特開平3-105851(9)

また得られたポリエチレン多孔膜を用いて、
実施例1と同様にしてリチウム電池用セパレータ
としての特性を測定した。結果を表1表に合わせ
て示す。

比較例1

セパレータ用基材としてポリプロピレン多孔膜
（セラニクス社製 Celgard 2400）を用いて、実施
例1と同様の方法でリチウム電池用セパレータを
得た。その特性を表1表に示す。

表	実施例1	実施例2	比較例1
超高分子重ポリエチレンの 含有量(%)	84.8	100	0
膜厚(μm)	10	16	25
平均孔径(μm)	0.028	0.019	—
最大孔径(μm)	0.035	0.023	0.05(1) 0.125(2)
最大孔径/平均孔径	1.25	1.22	—
空隙率(%)	75.0	80.5	88.0
MD方向強度(tg/10mm幅)	2.0	2.6	3.5
TD方向強度(tg/10mm幅)	1.5	2.0	0.4
MD方向強度/TD方向強度	1.3	1.4	8.8
実効抵抗(Ω・cm)	1.48	1.33	5.93
シャットダウン温度(℃)	115	120	142

(1)TD方向の最大孔径
(2)MD方向の最大孔径

以上から明らかなように本発明によるセパレー
タは実効抵抗が小さく、破断強度も大きくなって
いる。また本発明による電池のシャットダウン温
度も低くなっている。

(発明の効果)

以上に詳述したように、本発明のセパレータは
実効抵抗が小さく、また破断強度も高くなってい
る。さらに電池のシャットダウン温度も低くなって
おり、電池の安全性が向上している。

このようなセパレータは特に小容量型化したエ
ネルギー密度の高いリチウム電池のセパレータと
して好適である。

出願人 東 洋 株 式 会 社
代理人 伊 藤 士 高 石 橋 氏

BACK NEXT

MENU

JP.03-105851.A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSE

RELOAD PREVIOUS PAGE NEXT PAGE